(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2000－147706
（P2000－147706A）
(43)公開日　平成12年５月26日(2000.5.26)

(51)Int.Cl.[7]		識別記号	FI			テーマコード(参考)
Ｇ０３Ｃ	1/498		Ｇ０３Ｃ	1/498		２Ｈ１２３
	1/76	３５１		1/76	３５１	

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全 36 頁）

(21)出願番号　特願平10－325002

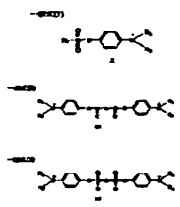
(22)出願日　平成10年11月16日(1998.11.16)

(71)出願人　000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿１丁目26番２号
(72)発明者　柳澤　宏幸
東京都日野市さくら町１番地コニカ株式会社内

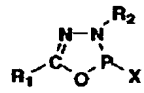
Ｆターム(参考)　2H123 AB00 AB03 AB23 BA00 BA48
BA49 BB00 BB02 BB11 BC00
BC10 CB00 CB03

(54)【発明の名称】　熱現像感光材料とその製造方法及び画像形成方法

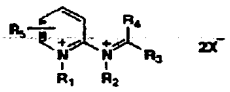
(57)【要約】　（修正有）
【課題】　支持体と感光層、支持体とバックコート層及び感光層と保護層の間の接着性が良好であり、且つ保存時のカブリ増加が抑えられた熱現像感光材料を得ること及びこれらを用いた画像形成方法を提供する。
【解決手段】　支持体上に塗設された有機銀塩及びハロゲン化銀を含有する熱現像感光層、該感光層より支持体から見て遠い側に設けられた保護層、及び支持体からみて感光層と反対側に設けられたバックコート層を有する熱現像感光材料において、該熱現像感光層、該保護層又は該バックコート層が下記一般式（１）～（７）で表される化合物及びポリエステルを含有することを特徴とする熱現像感光材料。



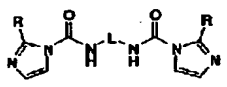
一般式(4)



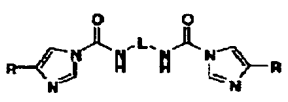
一般式(5)



一般式(6)



一般式(7)



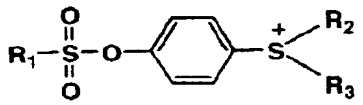
BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に塗設された有機銀塩及びハロゲン化銀を含有する熱現像感光層、該感光層より支持体から見て遠い側に設けられた保護層、及び支持体からみて感光層と反対側に設けられたバックコート層を有する熱現像感光材料において、該熱現像感光層、該保護層又は該バックコート層が下記一般式（１）、（２）、（３）、（４）、（５）、（６）又は（７）で表される化合物及びポリエステルを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化１】

一般式(1)

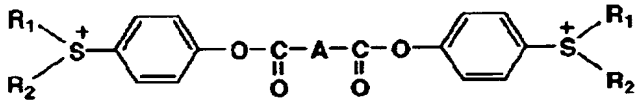


X

（一般式（１）中、R_1、R_2、R_3は同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、Xは対アニオンであり、分子内にスルホ基が含まれる場合にはXは存在しない。）

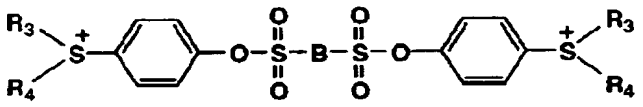
【化２】

一般式(2)



2X

一般式(3)

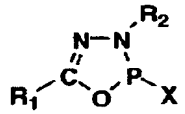


2X

（一般式（２）及び（３）中、R_1、R_2、R_3、R_4は同じでも異なっていてもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、A及びBは２価の連結基を表し、Xは対アニオンでありR_1、R_2、R_3、R_4にスルホ基が含まれる場合にはXは存在しない。）

【化３】

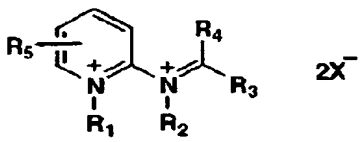
一般式(4)



（一般式（４）中、R_1、R_2は互いに同じであっても異なっていてもよい水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、複素芳香環基を表す。これらの基は置換されていてもよい。Xは求核試薬と反応したときに脱離しうる基である。）

【化４】

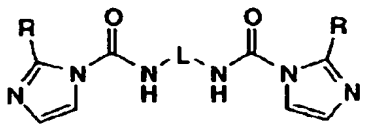
一般式(5)



（一般式（５）中、R_1及びR_2は単独の場合、炭素原子数１～２０個のアルキル基、炭素数６～２０個のアリール基、炭素原子数７～２０のアラルキル基、又は炭素数２～２０のアルケニル基から選択され、R_1はR_2と一緒になった場合、前記式中の２個の窒素原子の他に窒素原子を１個含む事が出来る原子数５～８個の複素環を形成し、R_2とR_3は一緒に、R_2が結合している窒素原子の他に窒素原子を１個又は２個含むことが出来る原子数５個或いは６個の複素環を形成し、上述のR_1、R_2で形成される環及びR_2、R_3で形成される環の窒素以外の原子は炭素であり、R_4は水素又は炭素原子数１～２０個のアルキル基から選択され、R_5は水素又はピリジン環の３～６位のいずれかの位置における１個以上の置換基を表し、該置換基として、炭素数１～２０個のアルキル基、炭素原子数６～２０個のアリール基、炭素原子数７～２０個のアラルキル基、炭素原子数２～２０個のアルケニル基、炭素原子数１～２０個のアルコキシ基、炭素原子数６～２０個のアリールオキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はスルホ基が含まれる事が出来、そしてX^-は、対アニオン又は分子内塩を形成する、前記化合物のアニオン性部分を表す。）

【化５】

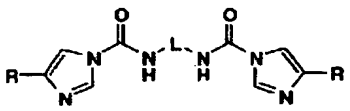
一般式(6)



（一般式（６）中、Ｒはエチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基から選ばれる置換基を表し、Ｌは置換基を有してもよい２価の連結基を表す。）

【化６】

一般式(7)



（一般式（７）中、Ｒは未置換のアルキル基、Ｌは置換基を有してもよい２価の連結基を表す。）

【請求項２】　熱現像感光層、保護層又はバックコート層の塗設後に加熱処理する事を特徴とする請求項１に記載の熱現像感光材料の製造方法。

【請求項３】　加熱処理後の各層に含有される溶剤量の合計が感光材料１ｍ²当たり３０ｍｇ乃至５００ｍｇであることを特徴とする請求項２に記載の製造方法により製造された熱現像感光材料。

【請求項４】　請求項１又は３に記載された熱現像感光材料を露光後８０℃以上２００℃以下の温度で加熱し現像する事を特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は支持体とバックコート層及び熱現像感光層と保護層との間の接着性が良好な熱現像感光材料及びその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】従来から、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題になっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザーイメージセッターやレーザーイメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することが出来る光熱写真材料に関する技術が必要とされてきた。

【０００３】この為の技術のひとつとして熱処理により写真画像を形成するハロゲン化銀感光材料が知られており、これらは例えば、米国特許第３，１５２，９０４号、同第３，４５７，０７５号及びＤ．モーガン（Ｍｏｒｇａｎ）とＢ．シェリー（Ｓｈｅｌｙ）による「熱によって処理される銀システム（Ｔｈｅｒｍａｌｌｙ　Ｐｒｏｃｅｓｓｅｄ　Ｓｉｌｖｅｒ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）」、イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ（Ｉｍａｇｉｎｇ　Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ　ａｎｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）Ｎｅｂｌｅｔｔｅ　第８版、スタージ（Ｓｔｕｒｇｅ）、Ｖ．ウォールワース（Ｗａｌｗｏｒｔｈ）、Ａ．シェップ（Ｓｈｅｐｐ）編集、第２頁、１９６９年等に開示されている。

【０００４】これらの熱現像感光材料は、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、銀イオン還元剤、バインダーを含有するものであって、感光材料を像様に露光した後に、８０℃以上の温度で熱現像する事により簡便な処理で画像を得ることが出来るものである。熱により、感光したハロゲン化銀を物理現像核として有機銀塩酸化剤が銀イオン還元剤と酸化還元反応をすることで物理現像が起こり銀画像が生成するものである。これらの熱現像感光材料については、前記の文献に詳しいが、これらの熱現像感光材料の感光層のバインダーとしてはポリビニルブチラール（ＰＶＢと略する事がある）が、保護層及び支持体を挟んで感光層と反対側のバックコート層としてセルロースアセテートブチレート（ＣＡＢと略する事がある）、支持体としてはポリエチレンテレフタレート（以下ＰＥＴと略する事がある）等を用いることはよく知られている。しかしながらこれらの熱現像感光材料は支持体とその上に塗設された熱現像感光層及び保護層及びバックコート層の間の接着性が不十分なため熱現像時やその後のハンドリングにおいて剥離しやすいという欠点を有していた。

【０００５】熱現像感光材料の製造においては、組成物を上記記載のバインダーの有機溶剤による溶液に溶解又は分散した液を支持体上に塗布し、乾燥することにより支持体上に熱現像感光材料の各要素層である熱現像感光層、保護層、バックコート層等が塗設される。

【０００６】しかしながら、このようにして製造された熱現像感光材料には各層間の接着性が悪く前述のように膜剥がれを起こしやすいという欠点がみられ、これらの問題は塗布液の溶剤量の増減により塗布液の濃度を調整してみることである程度の向上はみられるものの、例えば感光層の場合では溶剤量を増加させるとカブリ濃度が増加し溶剤量を減らすと感度低下を招くという新たな問題を発生させる。

【０００７】感光層又はバックコート層と支持体の間に下引き層を設けるという技術も知られている。例えば、特開平５－９３１４９号には塩ビ－酢ビ共重合体からなる層を下引き層として設けた感光材料の例が記載されている。しかしながらそのような下引き層においても前記問題は解決されていない。

【０００８】異なる層間の接着性をあげるには架橋剤等を用いる事も知られているが、通常のハロゲン化銀写真感光材料のバインダーとして知られているゼラチンに用いる硬膜剤、又は架橋剤であるビニルスルホン系の化合物及びビニルスルホンの他、例えば米国特許第３，８３９，０４２号、同第３，４１，８７２号、同第３，９５７，８８２号等の明細書に記載されている様な硬膜剤を

用いても熱現像感光材料に用いられるポリビニルブチラール等のバインダーに対する硬膜剤、即ち架橋剤としての効果や、それによる各層間の接着性の向上効果は全くみられなかった。又、支持体と各層間の接着性の改良にはこれらは効果がない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は支持体と熱現像感光層、支持体とバックコート層及び熱現像感光層と保護層の間の接着性が良好であり、且つ保存時のカブリ増加が抑えられた熱現像感光材料を得ること及びこれらを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0010】

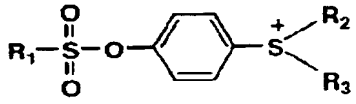
【課題を解決するための手段】上記課題は下記手段により達成された

【0011】1．支持体上に塗設された有機銀塩及びハロゲン化銀を含有する熱現像感光層、該感光層より支持体から見て遠い側に設けられた保護層、及び支持体からみて感光層と反対側に設けられたバックコート層を有する熱現像感光材料において、該熱現像感光層、該保護層又は該バックコート層が下記一般式（1）、（2）、（3）、（4）、（5）、（6）又は（7）で表される化合物及びポリエステルを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0012】

【化7】

一般式(1)



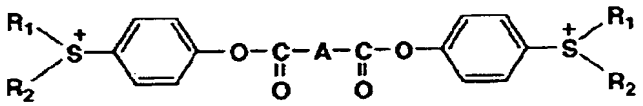
X

【0013】（一般式（1）中、R_1、R_2、R_3は同じでも異なっていてもよく、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、Xは対アニオンであり、分子内にスルホ基が含まれる場合にはXは存在しない。）

【0014】

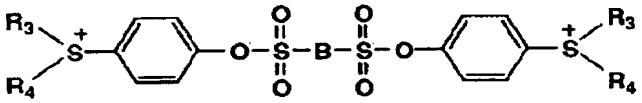
【化8】

一般式(2)



2X

一般式(3)



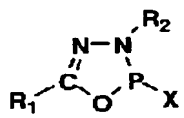
2X

【0015】（一般式（2）及び（3）中、R_1、R_2、R_3、R_4は同じでも異なっていてもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、A及びBは2価の連結基を表し、Xは対アニオンでありR_1、R_2、R_3、R_4にスルホ基が含まれる場合にはXは存在しない。）

【0016】

【化9】

一般式(4)

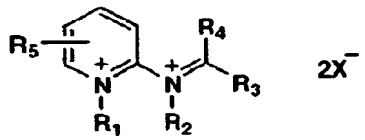


【0017】（一般式（4）中、R_1、R_2は互いに同じであっても異なっていてもよい水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、複素芳香環基を表す。これらの基は置換されていてもよい。Xは求核試薬と反応したときに脱離しうる基である。）

【0018】

【化10】

一般式(5)



【0019】（一般式（5）中、R_1及びR_2は単独の場合、炭素原子数1～20個のアルキル基、炭素数6～20個のアリール基、炭素原子数7～20のアラルキル基、又は炭素数2～20のアルケニル基から選択され、

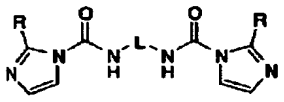
BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

R_1はR_2と一緒になった場合、前記式中の２個の窒素原子の他に窒素原子を１個含む事が出来る原子数５～８個の複素環を形成し、R_2とR_3は一緒に、R_2が結合している窒素原子の他に窒素原子を１個又は２個含むことが出来る原子数５個或いは６個の複素環を形成し、上述のR_1、R_2で形成される環及びR_2、R_3で形成される環の窒素以外の原子は炭素であり、R_4は水素又は炭素原子数１～２０個のアルキル基から選択され、R_5は水素又はピリジン環の３～６位のいずれかの位置における１個以上の置換基を表し、該置換基として、炭素数１～２０個のアルキル基、炭素原子数６～２０個のアリール基、炭素原子数７～２０個のアラルキル基、炭素原子数２～２０個のアルケニル基、炭素原子数１～２０個のアルコキシ基、炭素原子数６～２０個のアリールオキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基又はスルホ基が含まれる事が出来、そしてX⁻は、対アニオン又は分子内塩を形成する、前記化合物のアニオン性部分を表す。）

【００２０】

【化１１】

一般式(6)

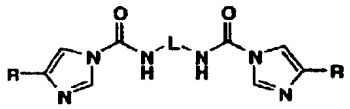


【００２１】（一般式（６）中、Rはエチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基から選ばれる置換基を表し、Lは置換基を有してもよい２価の連結基を表す。）

【００２２】

【化１２】

一般式(7)



【００２３】（一般式（７）中、Rは未置換のアルキル基、Lは置換基を有してもよい２価の連結基を表す。）

２．熱現像感光層、保護層又はバックコート層の塗設後に加熱処理する事を特徴とする前記１に記載の熱現像感光材料の製造方法。

【００２４】３．加熱処理後の各層に含有される溶剤量の合計が感光材料１m^2当たり３０ｍｇ乃至５００ｍｇであることを特徴とする前記２に記載の製造方法により製造された熱現像感光材料。

【００２５】４．前記１又は３に記載された熱現像感光材料を露光後８０℃以上２００℃以下の温度で加熱し現像する事を特徴とする画像形成方法。

【００２６】一般に写真材料各層間或いはこれらの層と支持体の間の接着性を改良するには接着しようとする各層に用いられるバインダー及び支持体に親和性の強い又はこれらの素材と反応する素材を接着しようとする各層に混合する事が行われる。従ってポリエステル支持体を用いる本発明の熱現像感光材料（以後単に感光材料という事がある）の場合、後述するポリエステル成分をバックコート層及び熱現像感光層（以後単に感光層という事がある）やその保護層に含有させる事は効果がある。しかしながら、熱現像感光材料においては熱現像時の物性が大きな比重を占めており、これのみではポリエステルの軟化点が低いために、熱現像の行われる高温での膜付きを悪化させ、又カブリが増大し、熱現像感光材料の保存性が劣化するという欠点を有する。本発明者らはこれらの問題に対し鋭意検討を加えた結果、支持体やバインダーに親和性が強いポリエステル成分に加えて、一般式（１）～（７）で表される化合物を併用することで、熱現像時も含めた膜付きの改良に大きな効果があることを見いだした。単独では特に支持体と各構成層の間の膜付き改良に大きな効果のなかったこれらの化合物が何故にポリエステル化合物との併用において大きな効果があるのかは明確ではない。しかしながら本発明等は、ポリエステル類の親和性と、これらの化合物の特に高温時のマトリクス維持能とが相互に働き合った結果と考えている。ポリエステル類と一般式（１）～（７）で表される化合物を併用する事で、単にポリエステル化合物を含有させるだけでは熱現像カブリが大きく、保存性が悪化するという問題も同時に改良できる。

【００２７】これらの各層中に用いられるポリエステルの量は、支持体の種類や熱現像感光層構成により変化するが、基本的には支持体に対して親和性をもたらす量含有させるべきであり、層を構成するバインダーがポリビニルブチラール、セルロースアセテートブチレートのようなバインダーの場合、全バインダーの１ｗｔ％以上５０ｗｔ％以下、好ましくは３ｗｔ％以上２０ｗｔ％以下である。

【００２８】又、本発明に使用する一般式（１）～（７）で表される化合物の使用量は、必要とされる膜付きやカブリ安定性などの程度や化合物それぞれの性質に応じて任意に選ぶことが出来るが、ポリビニルブチラール、セルロースアセテートブチレートのような熱現像感光材料において用いるバインダーの場合に対し０．０１～１０ｗｔ％の範囲で使用する。特に好ましくは０．０５～５ｗｔ％の範囲で使用する。本発明の熱現像感光材料において、これら一般式（１）～（７）で表される化合物及びポリエステルを用いる層は特に限定されないが、ハロゲン化銀を含有する熱現像感光層や必要とされるその他の非感光性層、例えばハレーション防止層、バックコート層、フィルタ層、中間層、保護層等にも用いる事が出来る。

【００２９】本発明においては感光層中の全溶剤量の７０％を除去する前に、支持体に対し感光層よりも遠い側に設けられた謂ゆる保護層を塗布することが好ましい。

BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

除去される感光層中の全溶剤量の６０％を除去する前に保護層を塗布することが更に望ましい。７０％以上除去した後では層間が完全に分離する為に本発明の効果を最大限に発揮することが出来ない。従って本発明においては感光層、保護層を同時重層塗布することが好ましい。

【００３０】本発明はポリエステルを含有したバインダー層を加熱処理することにより所謂の効果を更に向上させることが出来る。本発明において加熱処理とは、感光層、保護層、バックコート層等の各構成層を塗布後、乾燥処理した後、ポリエステルのガラス転移点（Ｔｇ）より高い温度で加熱し、その後徐々に放冷する事をいう。

【００３１】これらの加熱により感光層、保護層、バックコート層等の構成層中での硬化剤の反応を促進すると同時に膜付きに対するポリエステルの効果を高める働きをすると考えられる。又、これにより溶剤含有量が適度な好ましい値に調整される。

【００３２】本発明の熱現像銀塩写真感光材料は塗布、加熱処理後の各層の溶剤の合計量が感光材料１ｍ²あたり１０～５００ｍｇであることを特徴とする。より好ましくは感光材料１ｍ²あたり３０～２００ｍｇである。これらの範囲に溶剤量があるときこれらは熱現像感光材料の現像特性に好ましい影響をもたらし、カブリが低く高感度な熱現像感光材料を与える。

【００３３】本発明におけるこれら溶剤とは、塗布に用いた溶剤であってもよく、後述する、熱現像感光層や、その他の非感光層を構成するバインダーを溶解、乃至分散し塗布を行う溶剤を上記量含むようにコントロールするのが好ましい。又これとは別に塗布後にやはり何らかの溶剤供給手段により上記感光層や非感光性層に適当な溶剤を塗布、又は噴霧等により供給してもよい。本発明において溶剤としては、例えば、ケトン類としてアセトン、イソフォロン、エチルアミルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。アルコール類としてメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等があげられる。グリコール類としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等が挙げられる。エーテルアルコール類としてエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。エーテル類としてエチルエーテル、ジオキサン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。エステル類として酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソプロピル等が挙げられる。炭化水素類としてｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。塩化物類として塩化メチル、塩化メチレン、クロロフォルム、ジクロルベンゼン等が挙げられる。アミン類としてモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。その他として水、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、ピリジン、トルイジン、テトラヒドロフラン、酢酸等が挙げられる。但しこれらに限定されるものではない。又、これらの溶剤は、単独、又は、数種類組み合わせる事が出来る。

【００３４】尚、感光材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。又、当該溶剤の含有量は含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフイーで測定できる。

【００３５】又、熱現像感光層中の含有溶剤量を測定する方法は、対象となる感光材料を一定面積、切り出し（正確な面積の測定が必要）、これを細かく刻んで専用バイアル瓶に収納し密閉する。

【００３６】これをヘッドスペースサンプラー（ヒューレットパッカード社製ＨＰ７６９４）にセットし、設定温度に加温後ガスクロマトグラフィーに導入し目的の溶媒ピークの面積を測定することにより測定することが出来る。１回の注入では熱現像感光材料中に含有される溶媒がすべて出きらない為同じ試料の注入を何回か繰り返して測定を行うマルチヘッドスペース法を使用する。

【００３７】本発明の熱現像感光材料は上記のように支持体と感光層又はバックコート層、又、保護層等の非感光層にポリエステルを含有する。本発明に用いられるポリエステルとは、分子主鎖中に－（Ｏ－ＣＯ）－構造を有するポリマーで、通常多価カルボン酸と多価アルコールの縮合反応により得られる。多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テトロヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、チオジグリコール酸、３，６－エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、３，６－エンドジクロロメチレンテトラクロロフタル酸、などの飽和二塩基酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、塩素化マレイン酸などの不飽和二塩基酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などの多塩基酸が用いられる。

【００３８】多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、２，３－ブチレングリコール、ビスフェノールジオキシエチルエーテル、ビスフェノールジオキシプロピルエーテル、ネオペンチルグリコール、１，４－ブテンジオールなどがある。

【００３９】本発明に用いられるポリエステルとしては、主鎖中に２重結合を含まない「飽和ポリエステル」でも、主鎖中に２重結合を含む「不飽和ポリエステル」でもよい。本発明のポリエステルは直鎖構造でも分岐した構造でもよい。本発明で使用するポリエステルは、ポ

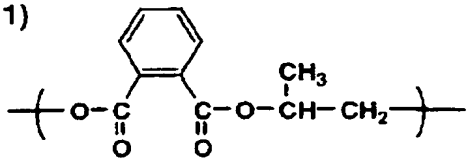
BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

リエステル単独の構造でもよく、他のポリマーと共重合したものでもよい。ただし、ここでいう共重合とは、主鎖にポリエステル構造と他のポリマー構造が含まれるものだけでなく、ポリエステルの主鎖の側鎖に他のポリマーがグラフト重合したポリマーも含むものとする。本発明のポリエステルは通常の有機溶媒に溶解するものでも、水に溶解又は分散したものでもよい。本発明のポリエステルの分子量は1，000～500，000が好ましく、より好ましくは5，000～200，000の範囲が適当である。分子量が1，000未満のものは皮膜強度が小さ過ぎて不適である。又、分子量が極端に大きなものは、溶媒に対する溶解性が小さすぎて塗布しにくい場合がある。又、本発明のポリエステルの結晶性についても、特に制限はないが結晶化度が小さい方が溶媒に対する溶解性が良好で塗布しやすく都合が良い。本発明に用いることのできるポリエステルの具体例としては下記に示すものが挙げられる。

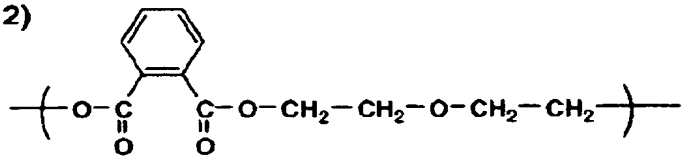
【0040】

【化13】

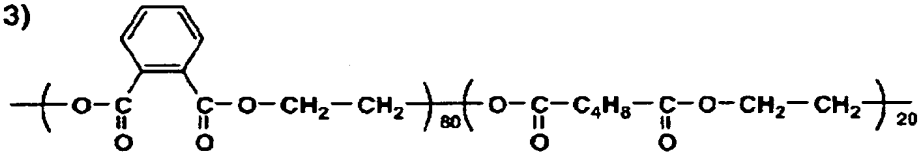
(P－1)



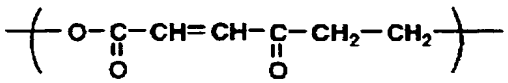
(P－2)



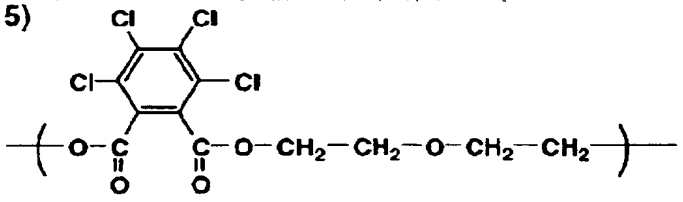
(P－3)



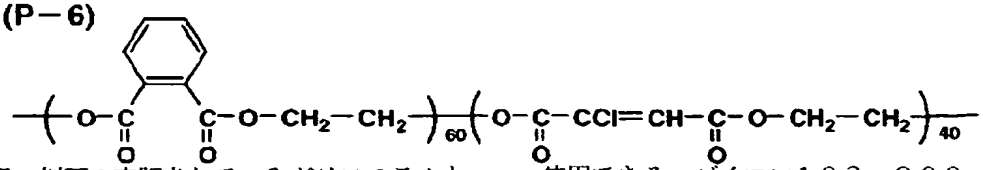
(P－4)



(P－5)



(P－6)



【0041】又、以下の市販されているポリエステルも使用できる。バイロン103、200、300、50

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

0、30P、GM400、GM900、GV100、GV900（以上東洋紡績（株）製）WD-size、WMS、WNT（以上イーストマンケミカル（株）製）FINETEX ES525、611、650、675、679、801、850（以上大日本インキ化学工業（株）製）等である。

【0042】これらの各層中に用いられるポリエステルの量については前述の通りであるが感光層、保護層及びバックコート層等本発明の感光材料上に必要な各層を塗設する方法に特に制限はなく、従来知られている、エアナイフコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、カーテンコーティング、ホッパーコーティングなどの方法を用いることができる。又、これらの層を2層以上同時に塗布してもよい。塗布液の溶媒としてはMEK、酢酸エチル、トルエンの様な有機溶媒でも水溶媒でもよい。

【0043】本発明に用いられるもう一方の成分である一般式（1）～（7）で表される化合物について説明する。

【0044】一般式（1）においてR_1、R_2、R_3は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、Xは対アニオンであり、分子内にスルホ基を含む場合にはXは存在しない。上記アルキル基は直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数1～15のものであり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、n-ヘキシル、スルホエチル、スルホプロピル、カルボキシメチル等。アラルキル基としては、直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数7～15のものであり、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、2-カルボキシベンジル等。アルケニル基としては、直鎖状または分岐状のものであってもよく、好ましくは炭素数2～8であり、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル等であり、アリール基としては、フェニル、ナフチル、p-トリル、p-クロロフェニル、p-メトキシフェニル等である。Xは対アニオンを表し、好ましくはメトサルフェート、ハロゲン（塩素、よう素）イオンである。

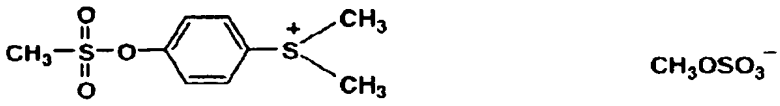
【0045】次にこれら一般式（1）で表される化合物のうち代表的な例を挙げる。

【0046】

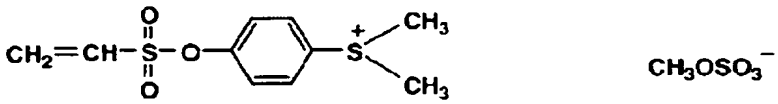
【化14】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

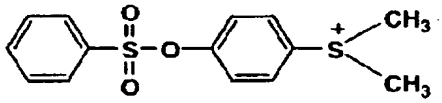
1-1



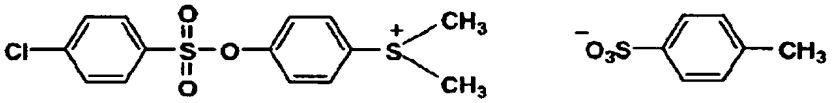
1-2



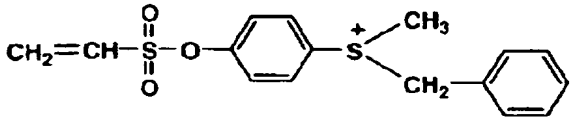
1-3



1-4



1-5

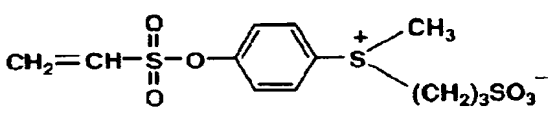


【0047】

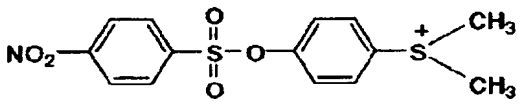
【化15】

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

1-6

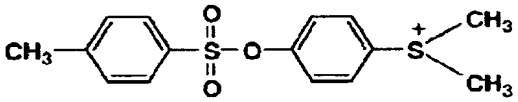


1-7



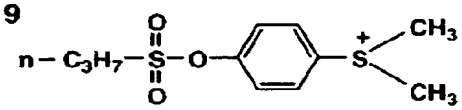
$CH_3OSO_3^-$

1-8



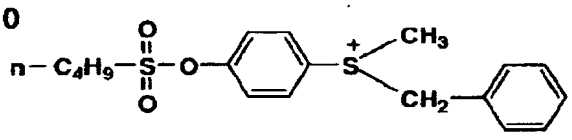
$CH_3OSO_3^-$

1-9



$CH_3OSO_3^-$

1-10



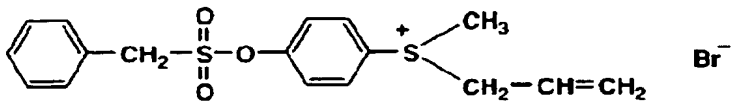
Br^-

【0048】

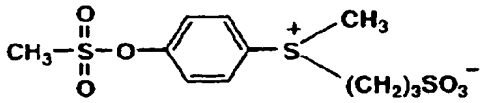
【化16】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

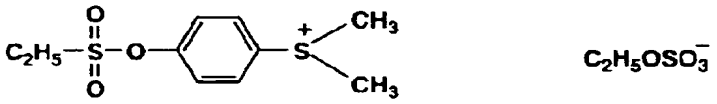
1－11



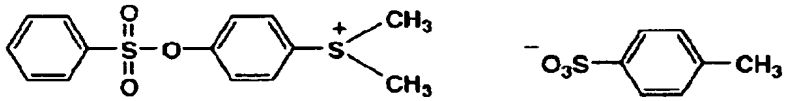
1－12



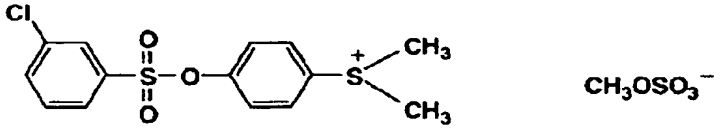
1－13



1－14



1－15

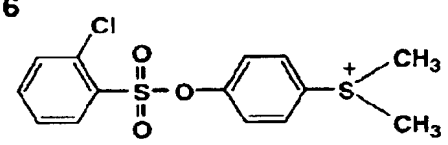


【００４９】

【化１７】

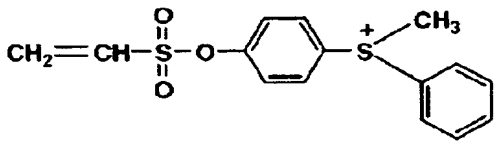
BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

1－16



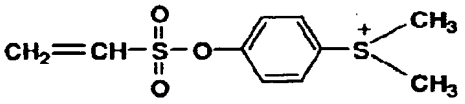
$CH_3OSO_3^-$

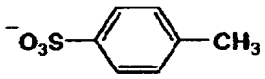
1－17



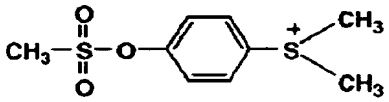
$CH_3OSO_3^-$

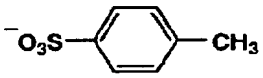
1－18





1－19





【００５０】一般式（２）及び（３）で表される化合物においてR_1、R_2、R_3、R_4は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、Ａ及びＢは２価の連結基を表し、Ｘは対アニオンであり、R_1、R_2、R_3、R_4にスルホ基を含む場合にはＸは存在しない。上記アルキル基は直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数１～１５のものであり、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ヘキシル、スルホエチル、スルホプロピル、カルボキシメチル等。アラルキル基としては、直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数7～１５のものであり、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、２－カルボキシベンジル等。

【００５１】アルケニル基としては、直鎖状または分岐状のものであってもよく、好ましくは炭素数２～８であり、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル等であり、アリール基としては、フェニル、ナフチル、ｐ－トリル、ｐ－クロロフェニル、ｐ－メトキシフェニル等である。Ａ及びＢはアルキレン（炭素数１０以下が好ましい）、アリーレン基（炭素数１２以下が好ましい）、アラルキレン基（炭素数２０以下が好ましい）、アルキレン基中の炭素原子及び水素原子の一部が、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子で置換された２価基等である。

【００５２】Ａ及びＢの具体例としては、$-(CH_2)_3-$、$-(CH_2)_4-$、$-(CH_2)_6-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2-$、$-(p-C_6H_4)-$、$-(m-C_6H_4)-$、$-CH_2COCH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$、$-CH_2(p-C_6H_4)CH_2-$、$-CH_2NHCO(CH_2)_4CONHCH_2-$、等を挙げることができる。Ｘは対アニオンを表し、好ましくはメトサルフェート、ハロゲン（塩素、よう素）イオンである。

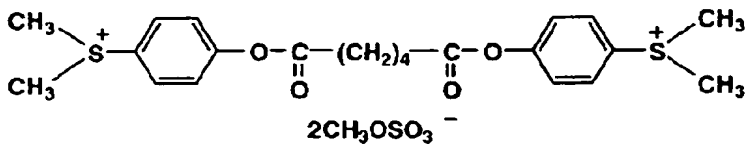
【００５３】次に一般式（２）及び（３）で表される化合物のうち代表的な例を挙げる。

【００５４】

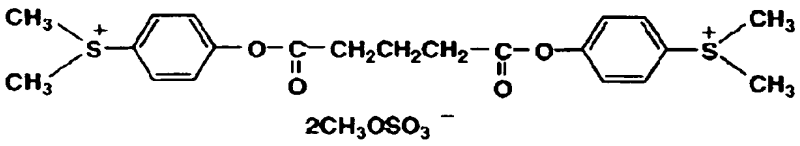
BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

【化18】

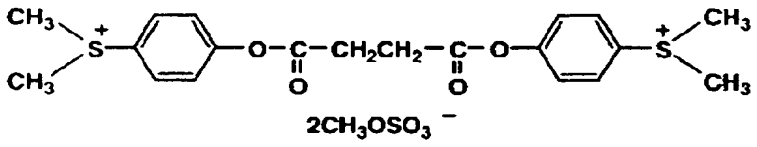
2-1



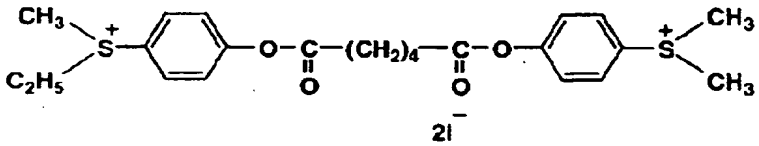
2-2



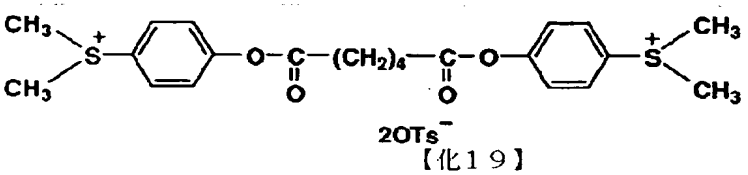
2-3



2-4



2-5

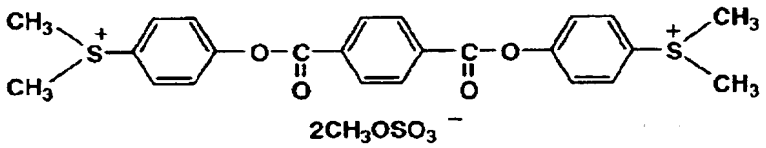


【0055】

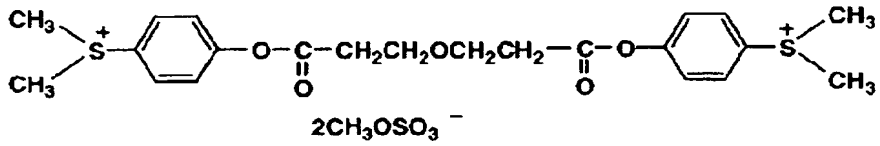
【化19】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

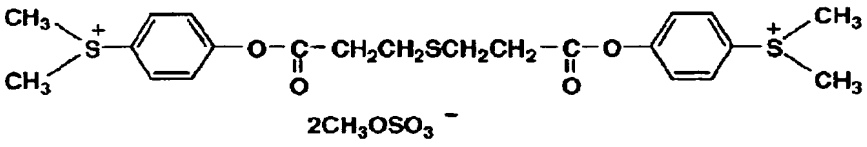
2-6



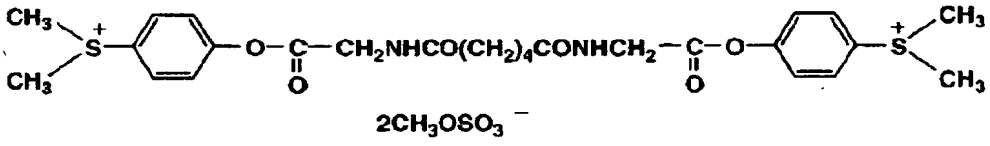
2-7



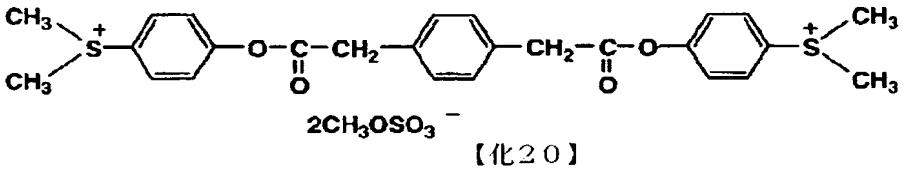
2-8



2-9



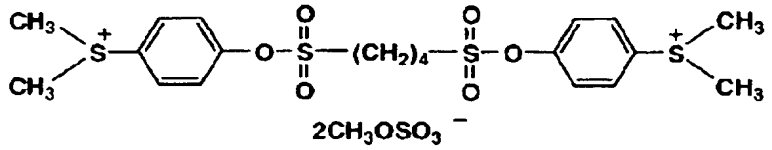
2-10



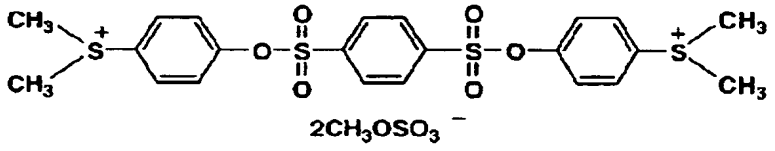
【0056】

【化20】

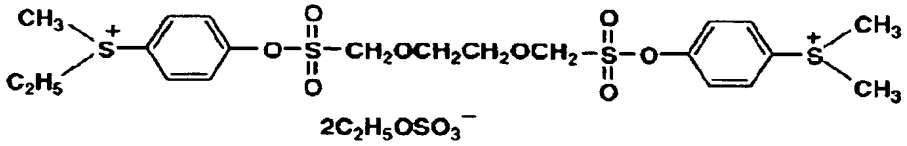
3-1



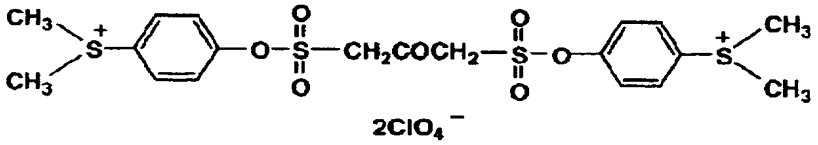
3-2



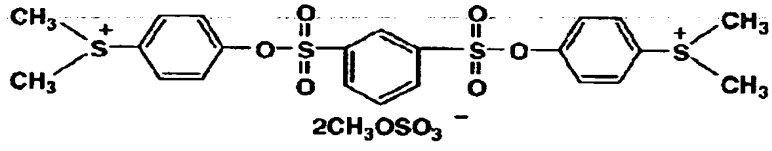
3-3



3-4



3-5

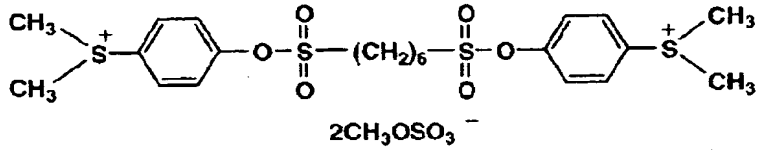


【0057】

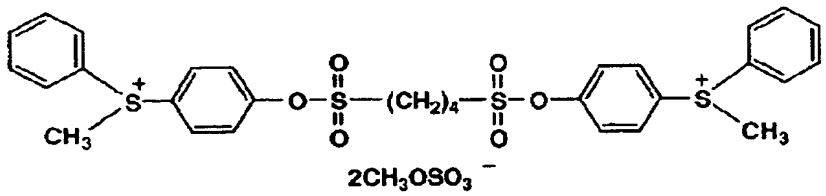
【化21】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

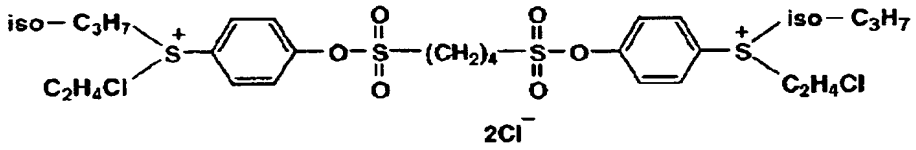
3－6



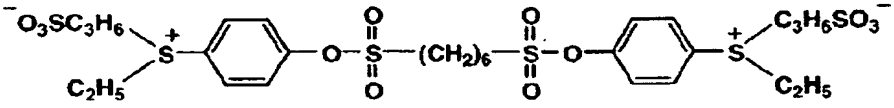
3－7



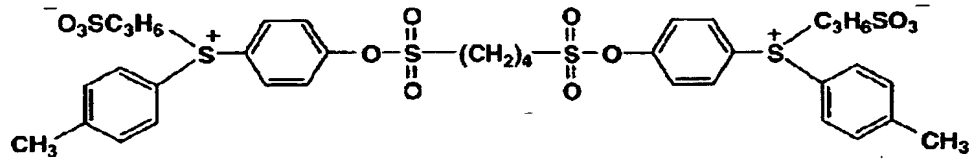
3－8



3－9



3－10



【００５８】一般式（４）で表される化合物において式中、R_1、R_2は互いに同じであっても異なってもよい水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、複素芳香環基を表わす。それらの基は置換されていてもよい。Xは一般式（４）で表わされる化合物が求核試薬と反応した時、脱離し得る基である。更に詳細に説明すると、R_1、R_2は水素原子あるいは好ましくは直鎖でも分岐してもよい炭素数１～２０のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、２－エチルヘキシル基、ドデシル基など）、炭素数３～２０のシクロアルキル基（例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなど）、炭素数６～２０のアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基など）、炭素数７～２０のアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基など）、炭素数２～２０のアルケニル基（例えばビニル基、プロペニル基など）、炭素数５～２０の複素芳香環基（例えばピリジル基、キノリル基など）である。R_1、R_2は置換基を有しても良く、その例としては、ハロゲン原子（例えば、Ｂｒ、Ｃｌ、Ｆなど）、ニトロ基、シアノ基、スルホ基、カルバモイル基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール

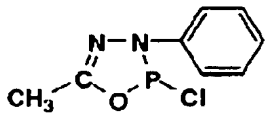
BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

基、炭素数６～２０のアリールオキシ基などがあげられる。本発明においては、無置換のものが好ましい。Ｘは一般式（４）で表わされる化合物が求核試薬と反応した時に脱離し得る基で、例としてはハロゲン原子（例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）、フタルイミジルオキシ基、サクシンイミジルオキシ基、ダルタルイミジルオキシ基、アゾリルオキシ基（例えば、１－ベンゾトリアゾリルオキシ基など）、アンモニオ基（例えば１－ピリジニオ基、１－キノリニオ基など）、炭素数１～２０のアルキルスルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基など）、炭素数６～２０のアリールスルホニルオキシ基（例えばベンゼンスルホニルオキシ基、ｐ－トルエンスルホニルオキシ基など）などがあげられる。またＸは置換されていても良く、好ましい置換基としてハロゲン原子、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリールオキシ基があげられる。Ｘとして好ましくはハロゲン原子があげられる。以下に一般式（４）で表される化合物の例をあげる

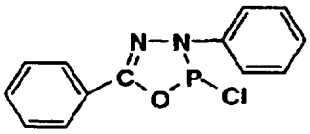
【００５９】

【化２２】

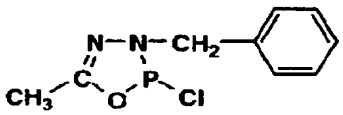
4－1



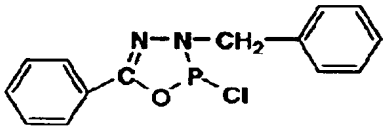
4－2



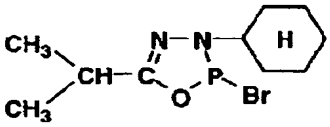
4－3



4－4



4－5

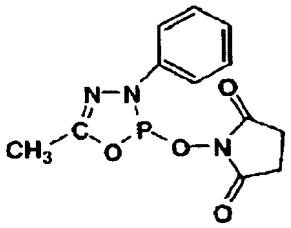


【００６０】

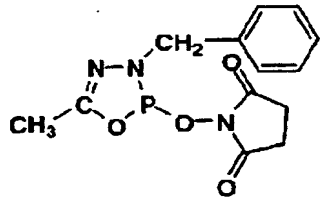
【化２３】

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

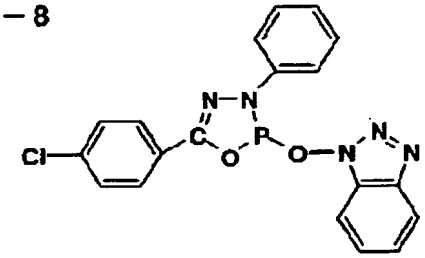
4-6



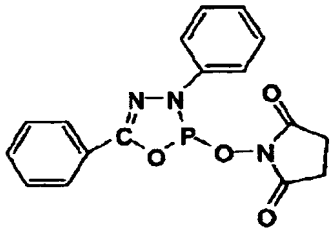
4-7



4-8

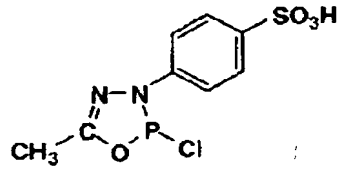


4-9

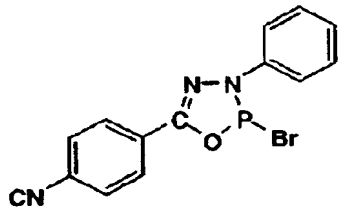


【0061】
【化24】

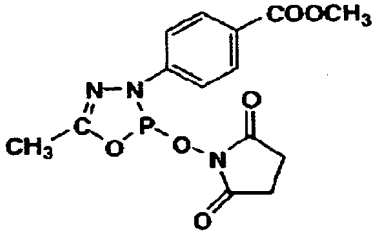
4-10



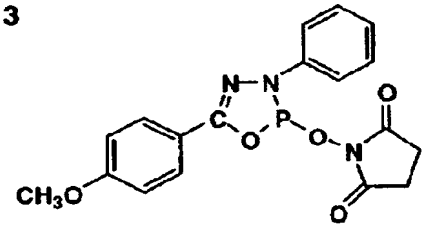
4-11



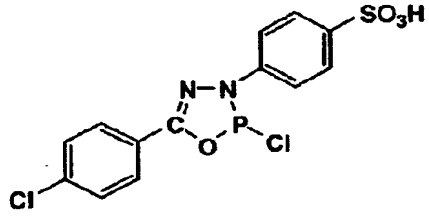
4-12



4-13



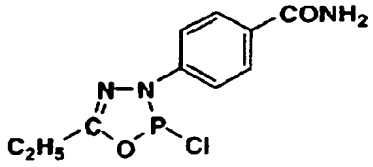
4-14



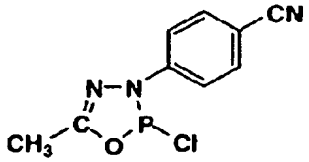
【0062】
【化25】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

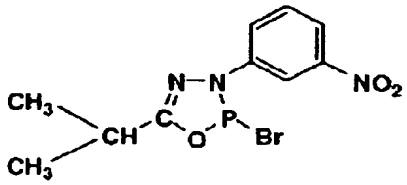
4－15



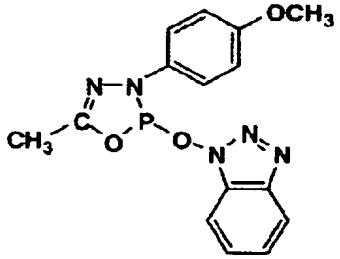
4－16



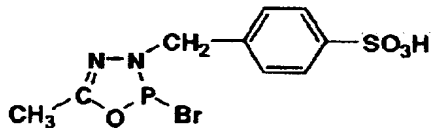
4－17



4－18



4－19



【００６３】一般式（５）において式中、R_1はアルキル、アラルキル、アリールまたはアルケニルを表す。R_2はR_3と一緒に結合して、別の窒素原子を１個または２個含有しうる５員または６員環を形成する。R_2-R_3環構造の他に、R_1がR_2と一緒になって環構造を形成することができる。R_4は水素またはアルキルであることができる。R_5は水素、アルキル、アリール、アラルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールオキシ、カルボキシ、ハロゲン、ニトロまたはスルホであることができる。R_5はキノリンにあるような縮合環構造であることができる。好ましくは、R_1は炭素原子数１～２０個のアルキル（例、メチル、エチル、ブチル、２－エチルヘキシルまたはドデシル）、炭素原子数７～２０個のアラルキル（例、ベンジル、フェネチル）、炭素原子数６～２０個のアリール（例、フェニル、ナフチル）または炭素原子数２～２０個のアルケニル（例、ビニル、プロペニル）であることができる。R_1とR_2とが互いに結合して原子数５～８個の複素環式環を形成できることも好ましい。R_1-R_2環はR_1及びR_2が結合している窒素原子を含有し、そしてさらに別の窒素原子を１個含有することも可能である。R_2とR_3とが結合して５員または６員環のいずれかを形成する、R_2-R_3環はR_2が結合している窒素原子を含有し、そしてさらに別の窒素原子を１個または２個含有することも可能である。R_2-R_3環の例として、ピリジン、イミダゾール、ピラゾール及びトリアゾールが挙げられる。好ましくは、R_4は水素または炭素原子数１～４個のアルキル（例、メチル、エチルまたはイソプロピル）であることができる。R_5は水素またはピリジン環の３～６位のいずれかの位置における１個以上の置換基であることができる。このような置換基の例として、炭素原子数１～２０個のアルキル（例、メチル、エチル、ブチル、２－エチルヘキシルまたはドデシル）、炭素原子数６～２０個のアリール（例、フェニル、ナフチル）、炭素原子数７～２０個のアラルキル（例、ベンジル、フェネチル）、炭素原子数２～２０個のアルケニル（例、ビニル、プロペニル）、アルコキシ（例、メトキシまたはエトキシ）、アリールオキシ（例、フェノキシ）、カルボキシ、ハロゲン（例、フルオロ、クロロまたはブロモ）、ニトロまたはスルホが挙げられる。X^-は、分子内塩（双性イオン）を形成する化合物（５）のアニオンまたはアニオン性部分を表す。塩を形成し、且つ硬膜処理を妨害しないものであればいずれのアニオンでも使用できる。好ましいアニオンには、スルホネートイオン、例えばメチルスルホネート、ｐ－トルエンスルホネート、トリフルオロメチルスルホネートまたは１，３－プロピレンジスルホネート、テトラフルオロボレート、ペンタフルオロホスフェート及び過塩素酸塩が含まれる。代わりに、X^-は上記一般式（５）で表される化合物のR_1のアニオン性部分であることができる。分子内塩を形成する好ましいアニオン性置換基には、アルキルスルホネート、例えばスルファトエチル、スルファトプロピル及びスルファトブチルが含まれる。

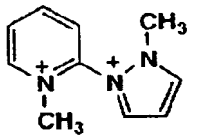
【００６４】前記のアルキル、アラルキル、アリール、アルケニル及び環系の他に、置換されたアルキル、アラルキル、アリール、アルケニル及び環系もまた有用である。有用な置換基には、ハロゲン、炭素原子数１～２０個のアルコキシ、炭素原子数６～２０個のアリールオキシ、カルボキシ、スルホ、Ｎ，Ｎ－二置換カルバモイル、Ｎ，Ｎ－二置換スルファモイル、及び該化合物の本発明の作用を妨害しない当該技術分野に周知の他の基、

が含まれる。一般式（５）で表される化合物の例を以下に示す。

【0065】

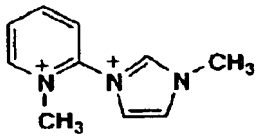
【化26】

5−1



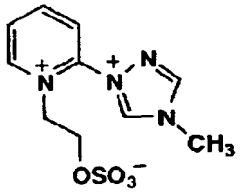
$2p-CH_3C_6H_4SO_3^-$

5−2



$2p-CH_3C_6H_4SO_3^-$

5−3

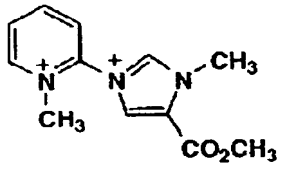


$CF_3SO_3^-$

【0066】

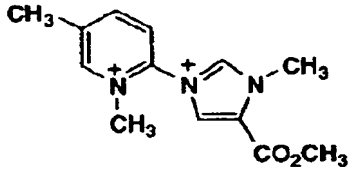
【化27】

5−4



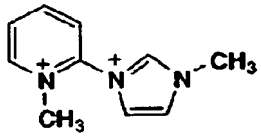
$2p-CH_3C_6H_4SO_3^-$

5−5



$2p-CH_3C_6H_4SO_3^-$

5−6



$2BF_4^-$

【0067】一般式（６）における式中、Rは、エチル基、n−プロピル基、イソプロピル基から選ばれる置換基を表し、Lは置換基を有してもよい2価の連結基を表し、例としては、アルキレン基、アラルキレン基を表す

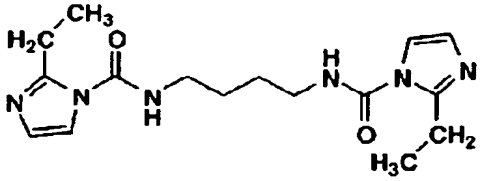
BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

が、これだけに限定されない。特開昭53-113856には、Rがメチル基になった化合物が記載されているが、メチル基では立体障害が小さく、本発明の作用をより効果的に実現するためには立体障害のより大きなエチル基以上の置換基が必要とされる。また、置換基がプロピル基より大きくなれば、本発明化合物の溶解性が悪くなって実用的でない。代表的化合物を以下に例示する。

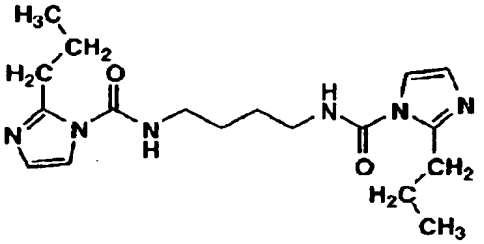
【0068】

【化28】

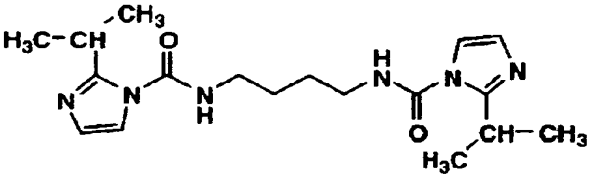
6-1



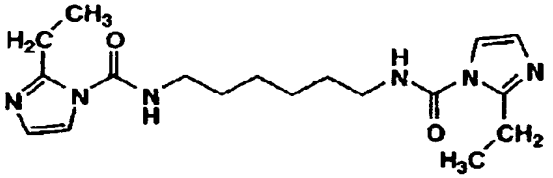
6-2



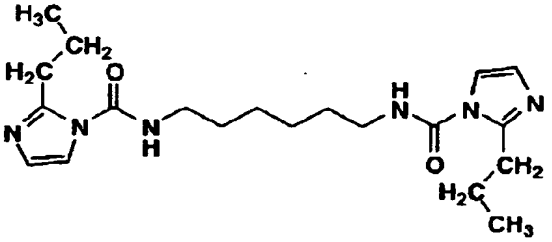
6-3



6-4



6-5

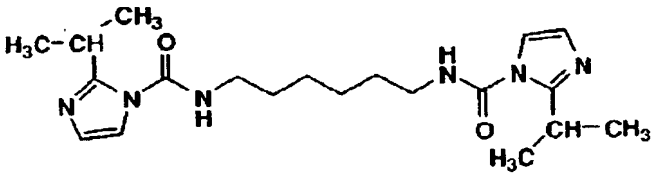


【0069】

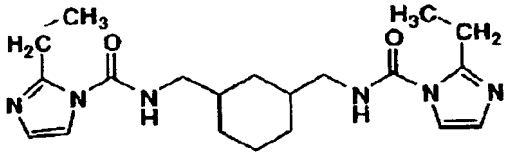
【化29】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

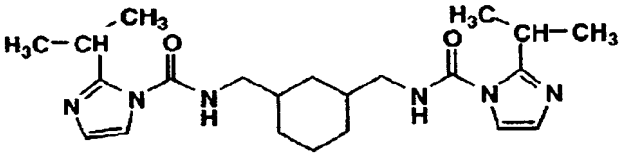
6-6



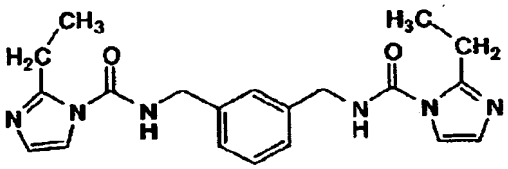
6-7



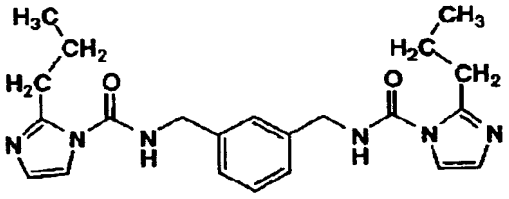
6-8



6-9



6-10

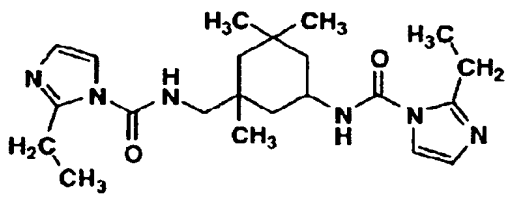


【0070】

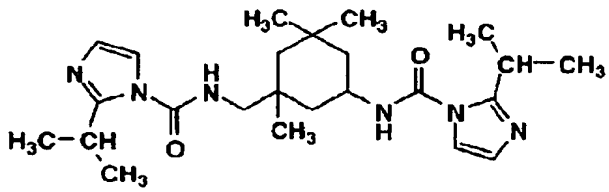
【化30】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

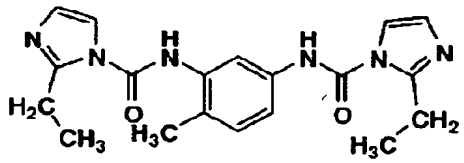
6-11



6-12



6-13



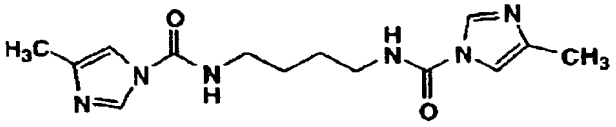
【００７１】一般式（７）において式中、Ｒは未置換アルキル基であり、本発明化合物の水溶解性から炭素数６以下が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等を表すが、本発明はこれだけに限定されない。Ｌは置換基を有してもよい２価の連結基を表し、例としては、アルキレン基、アラルキレン基を表すが、これだけに限定されない。代表的化合物を以下に例示する。

【００７２】

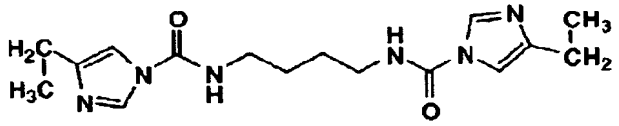
【化３１】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

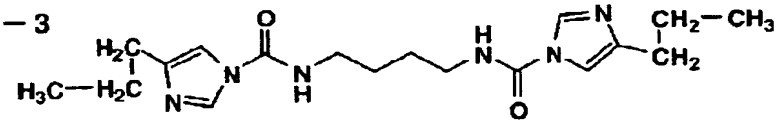
7-1



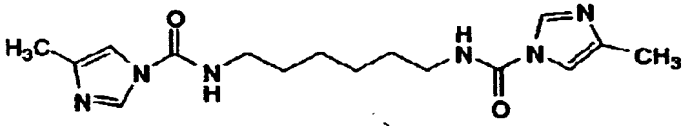
7-2



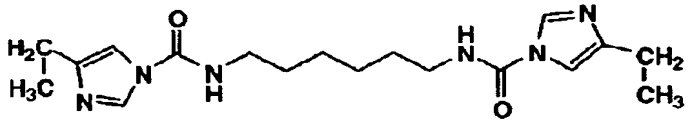
7-3



7-4



7-5

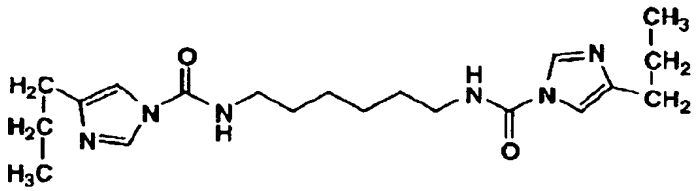


【0073】

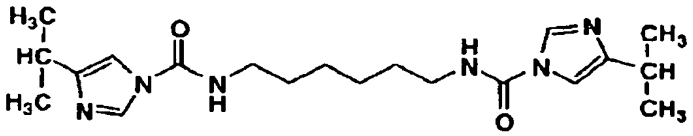
【化32】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

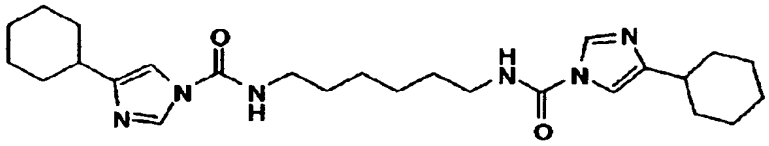
7-6



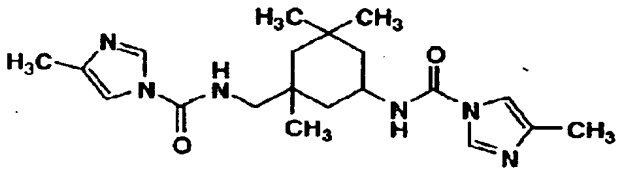
7-7



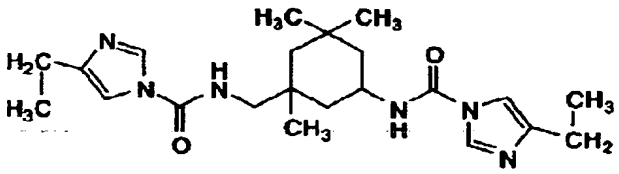
7-8



7-9



7-10

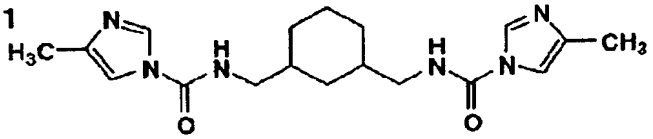


【0074】

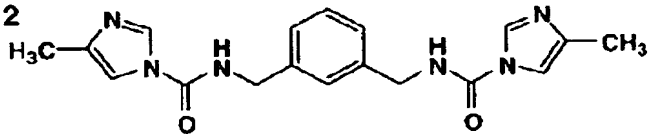
【化33】

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

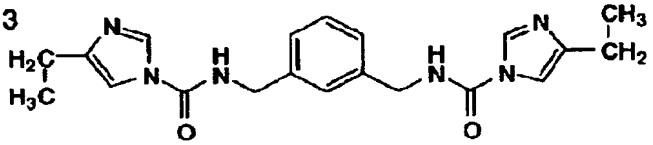
7-11



7-12



7-13



【００７５】これらの化合物は、前述のポリエステル化合物と併せて層中に添加することで例えばセルロースアセテートブチレートのようなポリマーを含有する保護膜とポリビニルブチラールの様なポリマーをバインダーとする熱現像感光層との間、又これら熱現像感光層とポリエステル支持体の間、又、やはりセルロースアセテートブチレートのようなポリマーを含有するバックコート層とポリエステル支持体の間の膜付きの改良をもたらす。又、保護層以外の必要とされる中間層やその他の非乳剤層の層間、及びこれらの層と前記熱現像感光層や支持体との間の膜付きを強化することが出来る。

【００７６】これらの化合物の量は前述の通りであり、これらの化合物の種類や、本発明のポリビニルブチラールやセルロースアセテートブチレートのようなバインダーの場合でもバインダーの種類その他各層の添加剤等によっても変わり実験的に最適な量を確認すべきであるが、所望の膜付きが得られる様な量を添加する事が必要である。

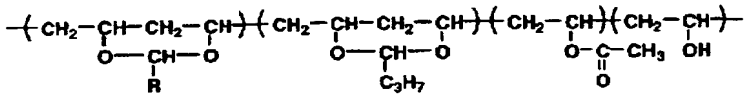
【００７７】本発明の感光材料に用いる支持体には特に制限はなく、例えば紙、ポリエステル、ポリエチレンなどのシートを用いることが出来るが、特にポリエステル支持体が好ましい。本発明の支持体用のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどをあげる事ができる。このうち２軸延伸したポリエチレンテレフタレートがコスト、耐熱性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体に用いるポリエステルは、本発明に用いるポリエステル化合物と異なりより機械強度が大きい方が好ましい。従って分子量が大きく、結晶性の高いものが好ましい。本発明の支持体の厚みには特に制限はないが、強度、ハンドリングのしやすさから５０～３００μｍ、より好ましくは８０～２００μｍの範囲が望ましい。

【００７８】本発明の支持体は必要に応じて染色してよく、又、支持体は表面処理や下塗りを施したものであってよい。本発明の支持体は、濡れ性の改良や付着性の更なる改良のため表面処理をしてもよい。表面処理としては、コロナ処理、火炎処理、グロー放電処理、化学処理（化学薬品に接触させる表面処理）などがある。

【００７９】本発明の感光層にはポリビニルブチラールを用いるのが好ましく、これらポリビニルブチラールに、特に制限は無い。モノマー組成としては、－CH_2－CH（OH）－成分を０～３０ｗｔ％、－CH_2－CH（$OCOCH_3$）－成分を０～２０ｗｔ％、－CH_2－CH（COOH）－成分を０～５ｗｔ％程度含むものが好ましい。又、平均分子量としては１，０００～２００，０００、より好ましくは５，０００～１００，０００程度が望ましい。分子量が１，０００以下のものは、皮膜強度が小さすぎて不都合を生ずる場合がある。ポリビニルブチラールの誘導体としては以下の様なものがある。

【００８０】

【化３４】

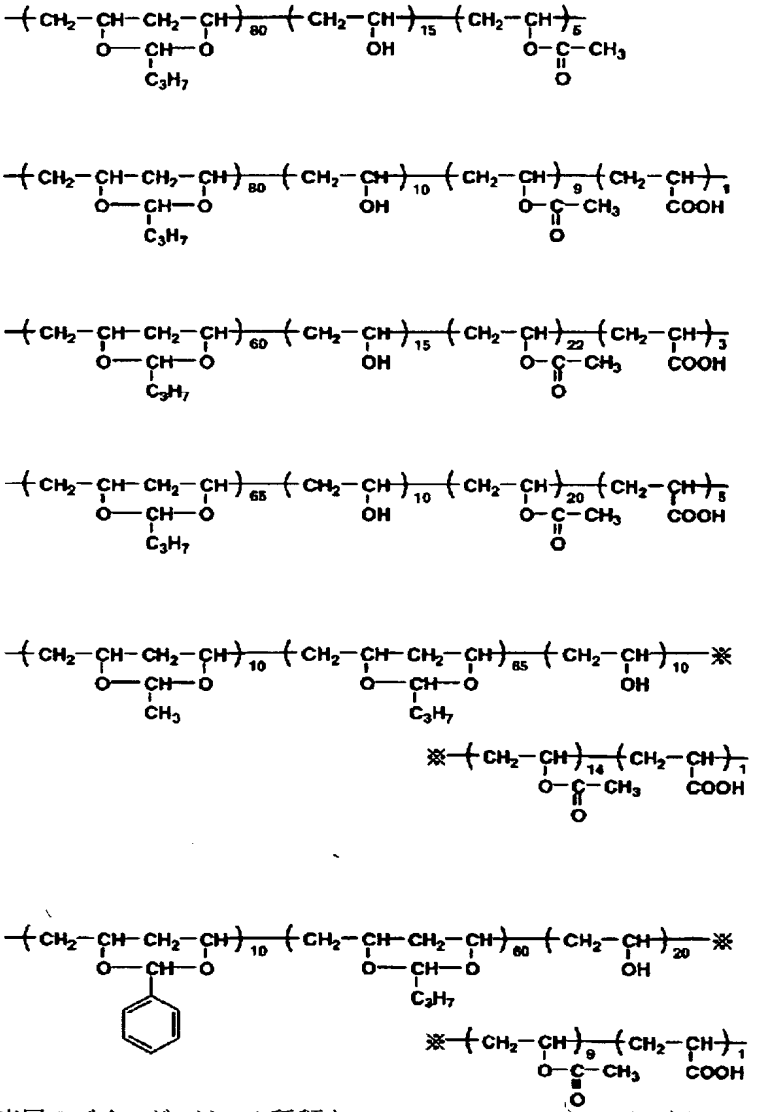


(Rは H、$-C_nH_{2n+1}$ (n＝1、2、4～10)又は を表す。)

【００８１】本発明のポリビニルブチラール及び、その誘導体の例として以下の様なものがある。

【００８２】

【化３５】



【００８３】本発明の感光層のバインダーは、１種類を単独で用いても２種以上をブレンドして用いてもよい。その場合ポリビニルブチラールに、ポリビニルクロリド、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、アクリルポリマーなどをブレンドしてもよい。これらのポリマーの好ましい含有量は感光層の全バインダーの０．１～３０ｗｔ％、より好ましくは１～２０ｗｔ％である。感光層のバインダーの量は、感材により一概には言えないが、バインダーと有機銀塩の割合が１５：１～１：２、特に８：１～１：１の範囲が好ましい。

【００８４】感光材料の画像形成層の付着防止などの目的で設けられる上記表面保護層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂である、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリオレフィン、塩素化ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから選択することができるが、好ましいポリマーは、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルブチラールが挙げられ、これらの中で特に好ましいのはセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレートである。必要に応じて、これらのポリマーを２種またはそれ以上組合せて使用することもできる。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で選択され、且つ保護膜として十分な機能をもつ厚みで使用される。バインダーの塗布量としては０．１～１０ｇ／ｍ^{2}の範囲が好ましい。

【００８５】バックコート層のバインダーとしては保護層や、熱現像感光層に用いられる上記ポリマーを用いる事が出来るが、中でも好ましいのは、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルブ

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>

チラールのようなポリマーであり、この中で特に好ましいのはセルロースアセテートブチレートである。バインダーの塗布量としては0．1～10g/m²の範囲が好ましい。

【0086】尚、本発明の感光材料は上記の層の他にも必要に応じ互いに感度の異なる熱現像感光層を2層構成にしたり、この間に中間層を設けたり、バックコート層も2層構成にする等のバリエーションがとられる場合がある。その場合にも本発明の膜付き向上のための方法は有利に用いることが出来る。

【0087】本発明のハロゲン化銀を含有する熱現像感光層の好ましい厚みは、1層あたり0．2～40μm、より好ましくは2～30μmである。

【0088】表面保護層の好ましい厚みは1層あたり0．2～10μm、より好ましくは1～5μmである。

【0089】バックコート層の好ましい厚みは、1層あたり0．2～10μm、より好ましくは1～5μmである。

【0090】本発明の感光材料には、必要に応じて、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の界面活性剤、SiO_2、ポリメチルメタクリレート等のマット剤、シリコーンや、パラフィンなどのすべり剤、アンチハレーション染料やその他の染料、コロイダルシリカの等のフィラー等を添加してもよい。

【0091】本発明の感光材料の各層を塗布する方法には特に制限はなく、バーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアーナイフ法、ホッパー塗布法等の公知の方法を用いることが出来る。より好ましくはエクストルージョン法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式が好ましい。

【0092】本発明の熱現像感光材料には、上記の成分の他、幾つかの成分を必須のものとして或いは必要なときに含有させることが出来る。以下にこれらの構成成分について述べる。

【0093】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調整できる。この様に予め調整した後、本発明の他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入することが出来る。この場合に感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば感光性ハロゲン化銀を調整するときの保護ポリマーとして米国特許第3，706，564号、同第3，706，565号、同第3，713，833号、同第3，748，143号、英国特許第1，362，970号各明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1，354，186号明細書に記載されているような感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段、又は米国特許第4，076，539号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することが出来る。

【0094】ハロゲン化銀は、光センサーとして機能するものであり、画像形成後の白濁を低く抑える為又、良好な画質を得るために粒子サイズが小さいものが好ましい。平均粒子サイズで0．1μm以下、好ましくは0．01μm～0．1μm、特に0．02μm～0．08μmが好ましい。又、ハロゲン化銀の形状としては特に制限はなく、立方体、八面体等の謂ゆる正常晶や又、正常晶でない平板状等の粒子でも特に制限はない。又ハロゲン化銀組成としても特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0095】ハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び後述の有機銀塩の総量に対し50%以下好ましくは25%～0．1%、更に好ましくは15%～0．1%の間である。

【0096】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、英国特許第1，447，454号明細書に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させこれに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることが出来る。

【0097】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。このようにして形成されたハロゲン化銀は有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。ハロゲン化銀形成成分とは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは次のごとき簡単な試験で判別する事が出来る。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を混入し必要ならば加熱した後にX線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N－ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4，009，039号、同第3，457，075号、同第4，003，749号、英国特許第1，498，956号各明細書及び特開昭53－27027号、同53－25420号各公報に詳説されるが以下にその一例を示す。

【0098】（1）無機ハロゲン化物：例えばMX_nで表されるハロゲン化物（ここでMは、H、NH_4、及び金属原子を表し、nはMがH及びNH_4の時は1を、Mが金属原子の時はその原子価を表す。金属原子として

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

は、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウム等がある。）、又、臭素水などのハロゲン分子も有効である

【0099】（2）オニウムハライド類：例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様な第4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドの様な第4級フォスフォニウムハライド、トリメチルスルフォニウムアイオダイドの様な第3級スルフォニウムハライドがある

【0100】（3）ハロゲン化炭化水素類：例えばヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等。

【0101】（4）N ハロゲン化合物：例えばN-クロロ琥珀酸イミド、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨード琥珀酸イミド、N ブロムフタラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフタラゾン、N-ブロモアセトアニリド、N，N-ジブロモベンゼンスルホンアミド、N ブロモ N メチルベンゼンスルホンアミド、1，3 ジブロモ 4，4 ジメチルヒダントイン，N-ブロモウラゾール等。

【0102】（5）その他のハロゲン含有化合物：例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。

【0103】これらのハロゲン化銀形成成分は有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。通常、その範囲は有機銀塩1モルに対し0．001モル乃至0．7モル、好ましくは0．03モル乃至0．5モルである。ハロゲン化銀形成成分は上記の範囲で2種以上併用されてもよい。上記のハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は調製の目的にあわせ適宜設定する事が出来るが、通常、反応温度は-20℃乃至70℃、その反応時間は0．1秒乃至72時間であり、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。この反応は又、後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は有機銀塩1重量部当たり0．01乃至100重量部、好ましくは0．1乃至10重量部である。

【0104】上記の各種方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感する事が出来る。この化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第4，036，650号、英国特許第1，518，850号各明細書、特開昭51-22430号、同51-78319号、同51-81124号各公報に記載されている。又ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第3，980，482号明細書に記載されているように、増感を達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0105】又、これらの感光性ハロゲン化銀には、照度不軌や、階調調整の為に元素周期律表の6族から10族に属する金属、例えばRh、Ru、Re、Ir、Os、Fe等のイオン、その錯体又は錯イオンを含有させることが出来る。特に錯イオンとして添加するのが好ましく、例えば照度不軌のためには$IrCl_6^{2-}$等のIr錯イオンを添加してもよい。

【0106】本発明の熱現像感光材料に使用出来る有機銀塩としては、（1）イミノ基を有する有機化合物の銀塩、例えば、サッカリン類の銀塩、ベンゾトリアゾール類の銀塩、フタラジノン類の銀塩、ベンゾオキサジン類の銀塩、イミダゾール類の銀塩、テトラアザインデン類の銀塩、ペンタアザインデン類の銀塩等、（2）メルカプト基又はチオン基を有する有機化合物の銀塩、例えば、2-メルカプトベンゾオキサゾール類の銀塩、メルカプトオキサジアゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾチアゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾイミダゾール類の銀塩、2-メルカプト-4-フェニル-1，2，4-トリアゾール類の銀塩等、（3）カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩、この例としては、脂肪族カルボン酸類の銀塩、芳香族カルボン酸の銀塩（例えば安息香酸銀、フタル酸銀、フェニル酢酸銀、4′-n-オクタデシルオキシジフェニル-4-カルボン酸の銀塩等）等が挙げられる。

【0107】これらの有機銀塩の更に詳しい具体例及びここに記した以外の有機銀塩の例については、例えば米国特許第3，457，075号、同第3，549，379号、同第3，785，830号、同第3，933，507号、同第4，009，039号及び英国特許第1，230，642号各明細書又は特開昭50-93139号、同50-99719号、同52-141222号及び同53-36224号各公報の記載により公知であり、本発明においてもこれらの有機銀塩の中から適宜選択して使用することが出来る。これらの有機銀塩のなかでも好ましい例としては、炭素数10乃至40、特に18乃至33の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられ、具体的にはラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキジン酸銀、ベヘン酸銀、リグノセリン酸銀、ペンタコサン酸銀塩、セロチン酸銀、ヘプタコサン酸銀、モンタン酸銀、メリシン酸銀、ラクセル酸銀等を挙げることが出来る。

【0108】かかる有機銀塩の製造は例えば、米国特許

BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

第3，457，075号、同第3，458，544号、同第3，700，458号、同第3，839，049号、同第3，960，908号、英国特許第1，173，426号各明細書又は特開昭49-52626号、同51-122011号、同52-14122号各公報に記載された公知の種々の方法より実施することが出来る。特に有機銀塩形成時に米国特許第3，700，458号明細書又は特開昭53-32015号公報に記載されたポリマー類や、米国特許第3，887，597号明細書又は特開昭49-13224号公報に記載された含金属化合物を存在させておくと、有機銀塩の粒子形態、粒子サイズ、写真特性を改良できるので好ましい。これらの共存成分の使用量の好ましい範囲は、生成される有機銀塩1モルに対してポリマー類は0．1g乃至1，000g、好ましくは1g乃至500gであり、含金属化合物の場合は10^{-6}モル乃至10^{-1}モルである。

【0109】上記のごとく調製される有機銀塩の中でも、長径が約0．01μm乃至10μm、特に0．1μm乃至5μmの粒子サイズを有するものが好ましく使用される。

【0110】本発明において有機銀塩は、支持体1m^2当たり銀量に換算して0．1g乃至10g、好ましくは0．2g乃至5gの範囲で用いられる。これは適度な濃度を与えるに必要十分な量の範囲であって、この範囲より少ない場合画像濃度が不足になり、又この濃度より多くを用いても画像濃度は増加せず、かえってコスト高になる。

【0111】本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤としては、一般に知られているものが挙げられ、例えば、フェノール類、2個以上のフェノール基を有するポリフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシナフタレン類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、ハイドロキノンモノエーテル類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等があり、さらに詳しくは例えば、米国特許第3，615，533号、同第3，679，426号、同第3，672，904号、同第3，751，252号、同第3，782，949号、同第3，801，321号、同第3，794，488号、同第3，893，863号、同第3，887，376号、同第3，770，448号、同第3，819，382号、同第3，773，512号、同第3，839，048号、同第3，887，378号、同第4，009，039号、同第4，021，240号、英国特許第1，486，148号若しくはベルギー特許第786，086号各明細書及び特開昭50-36143号、同50-36110号、同50-116023号、同50-99719号、同50-140113号、同51-51933号、同51-23721号、同52-84727号若しくは特公昭51-35851号各公報に具体的に例示された還元剤があり、本発明はこのような公知の還元剤の中から適宜選択して使用することが出来る。選択方法としては、実際に熱現像感光材料をつくってみてその写真性能を評価する事により使用した還元剤の優劣を調べる方法が最も簡便である。

【0112】上記の還元剤の中で、有機銀塩として脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合に好ましい還元剤としては、2個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等）又はアシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基等）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、例えば1，1-ビス（2-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）-3，5，5-トリメチルヘキサン、1，1-ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、1，1-ビス（2-ヒドロキシ-3，5-ジ-t-ブチルフェニル）メタン、2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メタン、6，6′-ベンジリデン-ビス（2，4-ジ-t-ブチルフェノール）、6，6′-ベンジリデン-ビス（2-t-ブチル-4-メチルフェノール）、6，6′-ベンジリデン-ビス（2，4-ジメチルフェノール）、1，1-ビス（2-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）-2-メチルプロパン、1，1，5，5-テトラキス（2-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）-2，4-エチルペンタン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジメチルフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-ヒドロキシ-3，5-ジ-t-ブチルフェニル）プロパン等の米国特許第3，589，903号、同第4，021，249号若しくは英国特許第1，486，148号各明細書及び特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号若しくは特公昭51-35727号公報に記載されたポリフェノール化合物）、米国特許第3，672，904号明細書に記載されたビスナフトール類、例えば、2，2′-ジヒドロキシ-1，1′-ビナフチル、6，6′-ジブロモ-2，2′-ジヒドロキシ-1，1′-ビナフチル、6，6′-ジニトロ-2，2′-ジヒドロキシ-1，1′-ビナフチル、ビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタン、4，4′-ジメトキシ-1，1′-ジヒドロキシ-2，2′-ビナフチル等、更に米国特許第3，801，321号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類、例え

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

ば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2，6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等を挙げることが出来る。

【0113】本発明の熱現像感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当たり0．05モル乃至10モル好ましくは0．1モル乃至3モルが適当である。又この量の範囲内において、上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。

【0114】本発明の熱現像感光材料において、上述した各成分と共に色調剤、色調付与剤若しくは付活剤トーナーと称せられる添加剤（以下色調剤と呼ぶ）が使用される事が望ましい。色調剤は有機銀塩と還元剤の酸化還元反応に関与して、生ずる銀画像を濃色、特に黒色にする機能を有する。色調剤としては、既に多種の化合物が公知であるが、この殆どのものはイミノ基、メルカプト基又はチオン基を有する化合物である。この中から使用する有機銀塩及び還元剤の種類にあわせて適当な色調剤を選択すればよい。本発明の熱現像感光材料において好ましい色調効果を与える色調剤としては、フタラジノン類（例えばフタラジノン、2-アセチルフタラジノン、2-カルバモイルフタラジノン等）、2-ピラゾリン-5-オン類（例えば3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等）、キナゾリン類（例えばキナゾリン、4-メチルキナゾリン等）、ピリミジン類（例えば6-メチル-2，4-ジヒドロキシピリミジン等）、1，2，5-トリアジン類（例えば3-メチル-4，6-ジヒドロキシ-1，2，5-トリアジン等）、フタラジンジオン類（例えばフタラジンジオン等）、環状イミド類（例えばサクシンイミド類、フタルイミド類、ウラゾール類、ベンゾオキサジンジオン類、ナフタルイミド類）等のイミノ基を有する複素環式化合物が挙げられる。これらの色調剤は2種以上併用してもよく、例えば、特開昭53-1020号及び53-55115号各公報に記載されているようにフタラジノンと組み合わせてベンゾオキサジンジオン類、ベンゾチアジンジオン類若しくはフタルイミド類を併用することにより高温高湿下での貯蔵に由来する色調効果の劣化を防止したりすることが出来る。

【0115】又米国特許第3，847，612号及び同第3，994，732号各明細書に記載されているようにフタル酸、ナフトエ酸若しくはフタルアミド酸とイミダゾール類若しくはフタラジン類を併用して色調剤として用いることもできる。

【0116】色調剤を用いる場合、その使用量は有機銀塩1モル当たり0．0001モル乃至2モル、特に0．0005モル乃至1モルの範囲が好適である。

【0117】本発明の熱現像感光材料中にはカブリ防止剤が含まれて良い。有効なカブリ防止剤として例えば米国特許第3，589，903号などで知られている水銀化合物がある。しかしながらこれら水銀化合物は環境的に好ましくない為に、非水銀系カブリ防止剤の検討が古くから行われてきた。好ましい非水銀系カブリ防止剤としては例えば米国特許第4，546，075号及び同第4，452，885号及び特開昭59-57234号に開示されている様なカブリ防止剤が挙げられる。

【0118】特に好ましい非水銀系カブリ防止剤は、米国特許第3，874，946号及び同第4，756，999号に開示されているような化合物、-C（X_1）（X_2）（X_3）（ここでX_1及びX_2はハロゲン原子でX_3は水素原子又はハロゲン原子）で表される1以上の置換基を有するヘテロ環状化合物である。これら好適なカブリ防止剤の例としては、特開平9-288328号段落番号〔0030〕～〔0036〕に記載されている化合物等が挙げられる。

【0119】またもう一つの好ましいカブリ防止剤の例としては特開平9-90550号段落番号〔0062〕～〔0063〕に記載されている化合物がある。さらに、その他の好適なカブリ防止剤は米国特許第5，028，523号及び英国特許出願第9222383．4号、同第9300147．7号、同第9311790．1号に開示されている。

【0120】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4，639，414号、同第4，740，455号、同第4，741，966号、同第4，751，175号、同第4，835，096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばResearch Disclosure Item 17643IV-A項（1978年12月p．23）、同Item1831X項（1978年8月p．437）に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0121】その他、熱現像処理後の未露光部のプリントアウトによる変色を防止するプリントアウト防止剤や各種の添加剤、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を本発明の熱現像感光材料に用いても良く、これらの添加剤及び上述したその他の添加剤はResearch Disclosure Item17029（1978年6月p．9～15）に記載されている化合物を好ましく用いることができる。これらの添加剤は又、感光層、非感光層、又はその他の層のいずれに添加しても良い。

【0122】本発明の熱現像感光材料に用いられる各成分はバインダーとして少なくとも一種のコロイド中に分

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

散させられる。好適なバインダーとしては前述の疎水性の高分子材料を挙げることが出来るが、前述のようにポリビニルブチラールが感光層に用いられるバインダーとしては最も好ましい。又必要によってこれらの高分子材料を2種以上併用してもよい。かかる高分子材料の使用量はその中に分散、或いは溶解させた成分を担持せしめるに十分な量、即ちバインダーとして有効な量の範囲で用いられる。その範囲は当業者によって適宜決定できるものであるが、一例として少なくとも有機銀塩を分散担持せしめる場合は、有機銀塩に対し重量比で10対1乃至1対10、特に4対1乃至1対4の範囲で用いられる。

【0123】本発明の熱現像感光材料の現像条件は、使用する材料の組成や構成、構造等に依存して変化するが、典型的には、感光材料を露光後に、これに適した温度で加熱することによって行う。露光により形成された潜像は、中程度の高温（例えば約80℃～250℃、好ましくは約100℃～200℃）で十分な時間（一般には約1秒～約2分間）加熱されることにより銀画像となり可視化（現像）する。加熱は、ホットプレート、アイロン、ヒートローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器等の典型的な加熱手段で行ってよい。これらの中、ヒートローラーに接触させながら搬送し加熱現像する方法が、熱効率、作業性の点から見て好ましい。

【0124】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0125】

【実施例】実施例

（支持体の作製）厚み175μmのPETフィルムの両面に8w m²・分のコロナ放電処理を施した。

【0126】各層塗布液の調製を以下の方法にて行った。

【0127】（感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製）水900ml中に平均分子量10万のオセインゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解し温度35℃、pHを3.0にあわせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98／2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを硝酸銀と等モル、塩化イリジウムを銀1モルあたり$1\cdot10^{-4}$モル量含む水溶液370mlをpAgを7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4－ヒドロキシ－6－メチル－1，3，3a，7－テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を加え、凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0128】（ベヘン酸Na溶液の調製）340mlのイソプロピルアルコールにベヘン酸34gを65℃で溶解した。次に撹拌しながら0.25Nの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.7になるように添加した。この時水酸化ナトリウム水溶液は約400ml必要とした。次にこのベヘン酸ナトリウム水溶液を減圧濃縮を行ってベヘン酸ナトリウムの濃度が重量%で8.9%とした。

【0129】（ベヘン酸銀の調製）750mlの蒸留水中に30gのオセインゼラチンを溶解した溶液に2.94Mの硝酸銀溶液を加え銀電位を400mVとした。この中にコントロールドダブルジェット法を用いて78℃の温度で前記ベヘン酸ナトリウム溶液374mlを44.6ml／minのスピードで添加し同時に2.94Mの硝酸銀水溶液を銀電位が400mVになるように添加した。添加時のベヘン酸ナトリウム及び硝酸銀の使用量はそれぞれ0.092モル、0.101モルであった。

【0130】添加終了後更に30分撹拌し限外沪過により水溶性塩を除去した。

【0131】（感光性乳剤の調製）このベヘン酸銀分散物に前記感光性ハロゲン化銀乳剤Aをそれぞれベヘン酸銀に対し0.01モルになる量加え、更に撹拌しながらポリ酢酸ビニルの酢酸n－ブチル溶液（1.2wt%）100gを徐々に添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、バインダーとしてポリビニルブチラール（平均分子量3,000）の2.5wt%の酢酸ブチルとイソプロピルアルコールの1：2混合溶液60gを撹拌しながら加えた後、こうして得られたゲル状のベヘン酸銀及びハロゲン化銀の混合物にバインダーとして更にポリビニルブチラール（平均分子量4,000）40g及びメチルエチルケトン600mlを加え分散し、感光性乳剤Bを調製した。

【0132】感光層塗布液として以下の組成の液を調製した。

【0133】

感光性乳剤B	33g
増感色素－1	2mg
ポリエステル樹脂（東洋紡製バイロンPE－200）	0.06g
一般式（1）～（7）の化合物（表1に示す化合物）	0.022g
フタラゾン（4.5%MEK溶液）	8ml
現像剤	
1，1－ビス（2－ヒドロキシ－3，5－ジメチルフェニル）－3，5，5	

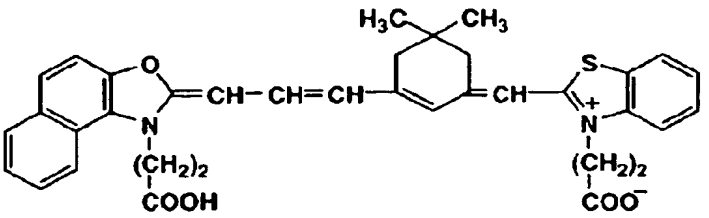
BNSDOCID: <JP_____2000147706A_I_>

－トリメチルヘキサン（１０%ＭＥＫ溶液）　１３ｍｌ
ＭＥＫ：メチルエチルケトン

【０１３４】

増感色素－１

【化３６】



【０１３５】保護層塗布液については以下のように作製した。

セルロースアセテートブチレートプリミックスＡ′調製

物質	重量%
ＭＥＫ（メチルエチルケトン）	７６．０５
メタノール	８．９５
イーストマン製	
セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ１７１－１５Ｓ）	１５．００
	１００．００

【０１３６】上記プリミックスＡ′を２０００ｒｐｍで１時間撹拌し完全に溶解させた。

【０１３７】プリミックスＢ′の調製

物質	重量%
上記セルロースアセテートブチレート溶液	９０．３２
ピッツァー・スーパーフレックス（Ｐｆｉｚｅｒ　ｓｕｐｅｒｆｌｅｘ）ＳＦ２０ＤＣａＣＯ３	９．６８
	１００．００

【０１３８】プリミックスＢ′をステンレス製ブレンダー容器に入れブレンダーにて４５分間分散した。

保護層塗布液の調製

物質	重量%
プリミックスＢ′	４８．６５
ＭＥＫ（メチルエチルケトン）	５０．３６
ポリメチルメタクリレート（ロームアンドハース製アクリロイドＡ－２１）	０．３０
一般式（１）～（７）の化合物（表１に示す）	０．２７
ポリエステル（東洋紡製バイロンＰＥ－２００）	０．４２
	１００．００

【０１３９】バックコート層塗布液の調製を以下のように行った。

【０１４０】上記溶液をミキサーにて１５００ｒｐｍで３０分撹拌し、塗布に備えた。

セルロースアセテートブチレートプリミックスＡの調製

物質	重量%
ＭＥＫ（メチルエチルケトン）	８７．１１
イーストマン製セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ１７１－１５Ｓ）	１２．５５
ポリエステル（東洋紡製バイロンＰＥ－２００）	０．３４

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

	100.00

上記溶液をミキサー中で2000rpmで2時間撹拌した。

プリミックスCの調製

物質	重量%
MEK（メチルエチルケトン）	99.62
シリカ（W.R.グレース製シロイド74-X6000）	0.38
	100.00

このスラリーをホモジナイザーに4,000psiで1回通して均質化した。

【0142】次いでバックコート層塗布液を以下のように調製した。

バックコート層塗布液

物質	重量%
セルロースアセテートブチレートプリミックスA	78.67
MEK（メチルエチルケトン）	13.06
プリミックスC	6.30
一般式（1）～（7）の化合物（表2に示す）	0.31
IR染料	0.09
帯電防止剤（KH40：ノニオンタイプ旭ガラス製パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物）	1.57
	100.00

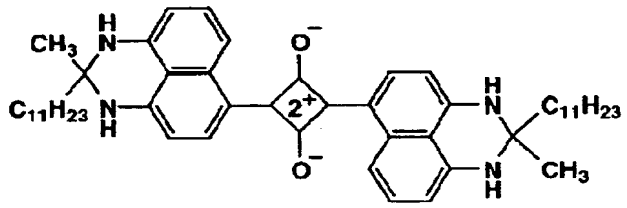
以上の溶液をよく混合しバックコート層塗布液を調製した。

【0143】

【0144】

【化37】

IR染料



【0145】（バックコート層の塗布）前記のコロナ放電処理をしたPET支持体にエクストリュージョンコーターにて表2の様に化合物を変化させて、膜厚が5μmになる様にコーティングを行い、試料No.7～15を作製した。50℃で8分乾燥後、徐々に室温まで放冷した。その後、使用したポリエステルであるバイロンPE-200のガラス転移点（Tg=67℃）以上の温度である90℃で2分加熱処理した。但しNo.8及びNo.10については乾燥を50℃で8分の乾燥のみ行った。

【0146】次いで、比較のために試料No.7からポリエステル、化合物1-1両方を除いたものを塗布し乾燥を50℃で8分間行ったものを試料No.1とした。又試料No.1とおなじに乾燥後、90℃で2分加熱処理したものを試料No.2とした。又、試料No.7から硬化剤を除きポリエステルのみ含有する試料を50℃で8分間乾燥したものを試料No.3とし、試料No.3と同じポリエステルのみ含有する試料を50℃で8分乾燥した後、90℃で2分間加熱処理したものを試料No.4とした。更に試料No.7から今度はポリエステルを除いた試料を50℃で8分乾燥した試料を試料No.5とし、試料No.5と同じものを同じ条件で乾燥後90℃で2分間加熱処理したものを試料No.6とした。

【0147】次いでバックコート層を変化させた上記の試料No.1～No.15のバックコート層と反対側の面に同じくエクストリュージョンコーターで以下に示すように本発明に係わる成分を変化させ調製した感光層と保護層を同時重層塗布した。それぞれの試料については、感光層はドライ膜厚として20μmになる様に、又保護層はドライ膜厚として2.0μmになる様に塗布した。同時重層塗布後、それぞれの試料を50℃で15分間乾燥した後、90℃で3分間加熱処理をし試料を作製するという方法で以下のような試料をそれぞれ作製した。

【0148】先ず、バックコート層を有する試料No.7から15迄、表1に記載されているように本発明のポリエステル及び一般式（1）～（7）の化合物を変化さ

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

せ感光層、保護層を塗布乾燥し試料No．7～No．15を作製した。但し、試料No．9及び10については感光層塗布後乾燥し、更に保護層を塗布し乾燥するという逐次塗布方式で行い、試料No．9は乾燥後、90℃で3分間熱処理を行い、試料No．10は乾燥後加熱処理をしなかった。又、No．Sは乾燥のみで加熱処理を行わなかった以外は試料No．7と、同じにした。

【0149】比較として、試料No．7の感光層、保護層から本発明に係わるポリエステル、化合物1－1を両方とも除いた感光層、保護層を逐次塗布方式で乾燥したのみのものを比較試料No．1とし、これを同時重層したのちやはり乾燥のみを行ったものを比較試料No．2とした。又、試料No．7の感光層、保護層から化合物1－1を除き、ポリエステルのみ含有した感光層、保護層を同時重層塗布し、乾燥したものを比較試料No．3とし、更に試料No．3と同じ処方にて塗布、乾燥した後、90℃で3分間、加熱処理したものを試料No．4とした。又前記試料No．7から感光層、保護層のポリエステルのみ除いた試料を同時重層塗布し、乾燥したのみの試料を試料No．5とし、試料No．5を乾燥後、90℃で3分加熱処理した試料を試料No．6とした。

【0150】各試料の処方上の相違については結果を示す表1、表2に纏めた。

【0151】この様にして得られた試料を25℃、55%RHの雰囲気下で調湿して以下の接着性評価及びセンシトメトリー評価を実施した。結果を表1に示す。

【0152】感光層、保護層側に含有される溶剤の含有量については、明細書中に記載した方法に従って、ガスクロマトグラフィーにより定量した。但し、試料調製後、バックコート層をカッターにて手早くバックコート層の染料による着色が見えなくなるまで削り、バックコート層を除いた試料を用い定量を行った。

【0153】〈接着性評価法〉縦3cm、横12cmに断裁した感光材料の乳剤面、バックコート面にかみそりで縦横6本ずつの支持体までは到達しない切り込みを入れ25個の升目をつける。この上に幅25mmのセロハンテープ（住友スリーエム社製）を貼り付けて、強く厚着した後、90度の剥離角度で素早く剥離する。この評価は生試料及び熱ローラー型現像機で120℃15秒間で現像したサンプルについて行った。剥離した升目の数によりA～Dのランクに分けた。

【0154】

剥離升数	0	A
剥離升数	1～3	B
剥離升数	4～10	C
剥離升数	11～25	D

以上のランクの中、実用上許容されるのはA及びBランクである。

【0155】熱現像感光層、保護層を有する面の結果を表1に、又バックコート層面の結果を表2に示す。

【0156】〈センシトメトリーの評価〉前記塗布済み試料を3．5cm×15cmに断裁し、810nmレーザーダイオード感光計で露光した後、写真材料を120℃で15秒間現像し、得られた画像の評価をコニカディジタル濃度計PDA－65により行った。Dmin（カブリ濃度）、感度（Dminより1．0高い濃度を与える露光量の逆数の比、即ち試料No．1の感度を100とした相対感度）を測定し、又各試料に対して室内に7日間放置した後に同じ条件で現像し、Dmin（カブリ濃度）を測定した。これらの結果を表1に膜付きの評価と一緒に示した。

【0157】

【表1】

試料No.	感光層、保護層					評価					備考
						接着層		写真性能			
	ポリエステル	化合物(1)～(7)	塗布	加熱処理	残存溶剤量 (mg/m²)	現像前	現像後	Dmin即	感度	Dmin7日後	
1	－	－	逐次	なし	800	D	D	0.50	100	0.75	比較
2	－	－	同時	なし	755	D	D	0.45	101	0.67	比較
3	有	－	同時	なし	300	C	D	0.45	102	0.50	比較
4	有	－	同時	あり	130	C	C	0.43	103	0.45	比較
5	－	1－1	同時	なし	320	D	C	0.34	100	0.30	比較
6	－	1－1	同時	あり	135	C	C	0.28	98	0.30	比較
7	有	1－1	同時	あり	120	A	A	0.21	110	0.21	本発明
8	有	1－1	同時	なし	230	B	A	0.24	111	0.22	本発明
9	有	1－1	逐次	あり	130	B	B	0.22	113	0.22	本発明
10	有	1－1	逐次	なし	250	B	B	0.23	112	0.23	本発明
11	有	2－1	同時	あり	110	A	A	0.21	115	0.22	本発明
12	有	4－1	同時	あり	125	A	A	0.23	114	0.23	本発明
13	有	5－1	同時	あり	130	A	A	0.21	112	0.22	本発明
14	有	6－1	同時	あり	140	A	A	0.22	113	0.22	本発明
15	有	7－1	同時	あり	145	A	A	0.21	111	0.23	本発明

ポリエステルは東洋紡製バイロン PE-200

【0158】

【表2】

BNSDOCID: <JP____2000147706A__I_>

試料No.	バックコート層			接着性評価		備考
	ポリエステル	化合物(1)～(7)	加熱処理	現像前	現像後	
1	−	−	なし	D	D	比較
2	−	−	あり	C	C	比較
3	有	−	なし	D	D	比較
4	有	−	あり	D	C	比較
5	−	1−1	なし	D	C	比較
6	−	1−1	あり	C	C	比較
7	有	1−1	あり	A	A	本発明
8	有	1−1	なし	B	B	本発明
9	有	3−2	あり	A	A	本発明
10	有	1−1	なし	B	B	本発明
11	有	2−1	あり	A	A	本発明
12	有	4−1	あり	A	A	本発明
13	有	5−1	あり	A	A	本発明
14	有	6−1	あり	A	A	本発明
15	有	7−1	あり	A	A	本発明

ポリエステルは東洋紡製バイロン PE-200

【０１５９】表１、表２から本発明の感光材料は加熱現像処理前、後ともに支持体又は各層間の接着性が良好で、現像後のカブリが低く、更に保存によるカブリ濃度上昇幅も低い、写真感度が良好な感材であることが判る。更に、同時重層塗布によって調製した方が接着性に対する効果も大きいことが判り、又本発明の加熱処理をすることで接着性が更に向上る事が判る。

【０１６０】

【発明の効果】保護層と感光層、支持体と感光層及び支持体とバックコート層間の接着性が良好であり且つ保存時のカブリ増加が抑えられた熱現像感光材料を得ることが出来る。

BNSDOCID: <JP_____2000147706A__I_>